

Doktori értekezés tézisei

Elektrolitikus nanoszerkezetek mágneses ellenállásának vizsgálata

Tóth Bence
okl. fizikus

Témavezető:
Dr. Bakonyi Imre, PhD., DSc.

Magyar Tudományos Akadémia Wigner Fizikai Kutatóközpont
Szilárdtestfizikai és Optikai Intézet
Komplex Folyadékok Osztály



Eötvös Loránd Tudományegyetem Természettudományi Kar
Fizika Doktori Iskola
Anyagtudomány és szilárdtestfizika doktori program

Doktori iskola vezetője: Prof. Palla László
Doktori program vezetője: Prof. Lendvai János

2013

1. Bevezetés

Az ember valószínűleg a damaszkuszi acél kifejlesztése óta alkalmazza a nanotechnológiát, bár annak idején a kedvező hatású atomi léptékű folyamatok bizonyára az alkalmazott módszerek véletlen szerencsés megválasztásának eredményei voltak. Napjainkban azonban már lehetőségünk nyílik egy adott célra használni kívánt nanostruktúra célzott kifejlesztésére. Például a számítástechnikai iparban vagy az irányítástechnológiában felhasznált fémes multirétegek egyes rétegei vastagságának atomi léptékű változása képes alapvetően befolyásolni azok bizonyos tulajdonságait.

A mágneses ellenállás (magnetoresistance, MR) az elektromos ellenállás megváltozása külső mágneses tér hatására. Kísérleti meghatározása az adott minta nulla és H külső mágneses térben mért ellenállásértékeiből történik:

$$MR(H) = \frac{\Delta\rho}{\rho_0} = \frac{\rho(H) - \rho(0)}{\rho(0)} = \frac{\Delta R(H)}{R(0)} = \frac{R(H) - R(0)}{R(0)} \quad (1)$$

A mérőárammal párhuzamosan alkalmazott külső mágneses térben mért elektromos ellenállást nevezzük longitudinális mágneses ellenállásnak (LMR), a mérőáramra merőleges külső mágneses térben mért elektromos ellenállást pedig transzverzális mágneses ellenállásnak (TMR).

1988-ban Peter Grünberg Albert Fert egymástól függetlenül MBE-vel (Molecular Beam Epitaxy, molekulásugaras epitaxia) előállított Fe/Cr multirétegek és szendvicsszerkezetek mágneses ellenállását vizsgálta. Az egyes rétegek vastagsága az elektrontranszport karakterisztikus úthosszával összemérhető rétegvastagságú volt. A Grünberg-csoport Fe (12 nm) / Cr (1 nm) / Fe (12 nm) hármassréteg esetében szobahőmérsékleten $\approx 1,5$ %-os ellenállásváltozást mért, mely egy nagyságrenddel meghaladja egy 25 nm-es Fe réteg mágneses ellenállását. A Fert-csoport [Fe (3 nm) / Cr (0,9 nm)] x 60 multiréteg mágneses ellenállását 4,2 K-en mérve 50 %-os effektust talált. A váratlanabb effektus azonban az volt, hogy nemcsak a TMR, hanem az LMR is negatív előjelű volt, azaz a mágnesezettség irányától függetlenül csökkent az ellenállás a külső mágneses tér növelésével. Ezen újonnan felfedezett, minden korábbinál nagyobb mértékű ellenállásváltozás miatt nevezték el a jelenséget óriás mágneses ellenállásnak (giant magnetoresistance, GMR).

2. Célkitűzés

Egy adott multirétegen mérhető *GMR* nagyságát és annak szuperparamágneses (SPM) jellegét nagyban befolyásolja a multiréteg belső szerkezete. Ezért szükségesnek látszott jobban megérteni, hogyan nukleálódnak az elektrolitoldatból leváló fémek, különös tekintettel a folyamat kezdetére, amikor még nem a korábban levált anyag, hanem a hordozó hatása érvényesül a nukleációban. Ezt a már jól ismert Co/Cu multirétegrendszeren kezdtem tanulmányozni. Ez az eddig leggyakrabban vizsgált rendszer, könnyű előállíthatósága és a rajta mérhető nagy *GMR* miatt. Az én célom azonban a *GMR* változásának megismerése volt azon újszerű körülmények között, amikor csak néhány (akár egyetlen) mágneses réteg vagy mágneses-nemmágneses rétegpár található a hordozó felületén. Mivel az általam használt mérési összeállítás egészen kis értékű *GMR* mérésre is alkalmas, a csoport korábbi eredményeinek felhasználásával a mágneses ellenállás mérésén keresztül tudtam információt kapni a nukleáció és a rétegnövekedés kezdeti szakaszáról.

A másik vizsgált anyagcsalád a Ni-Co/Cu multirétegek voltak, mivel ezek elegendően nagy *GMR*-effektust mutattak és kis telítő terük miatt az ipari alkalmazásokhoz szükséges megfelelő térérzékenységgel is rendelkezhetnek. Ugyan ezen a rendszeren is nagyszámú közleményt publikáltak már, de ezek a vizsgálatok jórészt nem optimalizált elektrokémiai leválási körülmények között készített multirétegeken történtek, ezért az első elvégzendő feladat ezen körülmények meghatározása volt. Ezután kerülhetett sor az elérhető legnagyobb *GMR*-re való optimalizálásra az egyes rétegvastagságok változtatásán keresztül. Emellett vizsgáltam a felületi durvaság változását a leválasztás folyamán, valamint az összvastagsággal változó durvaság hatását a *GMR*-re.

Mivel ebben a multirétegrendszerben a mágneses réteget egy ötvözet alkotja, hasznosnak látszott ezen ötvözetek tömbi formájában is a mágneses és elektromos transzport tulajdonságok vizsgálata.

A tömbi Fe-Co ötvözetek jó lágymágneses tulajdonságaik miatt szintén kedvezőek lehetnek azon multirétegek mágneses tulajdonságai, melyek ilyen ötvözetet tartalmaznak mágneses réteggént. Az elektrolitikus Fe-Co/Cu multirétegek ennek ellenére egy eddig nagyon keveset vizsgált rendszer, mindössze egyetlen cikk jelent meg az ilyen típusú multirétegek által mutatott *GMR*-ről. Ennek oka többek között elektrokémiai úton való nehéz előállíthatóságuk, ugyanis a Fe^{2+} ionokat tartalmazó oldatok levegőn oxidálódnak. Ezért az elektrokémiai leválasztás mint nemtriviális megoldandó probléma szerepelt különböző oldatbeli $\text{Fe}^{2+}/\text{Co}^{2+}$ ionarányok esetében. Ezen túlmenően a leválasztás optimális körülményeinek megtalálása és az így elérhető legnagyobb *GMR*-re való optimalizálás is célom volt.

3. Alkalmazott módszerek

Munkám során a multirétegek és tömbi ötvözetek előállítására az elektrokémiai módszert alkalmaztam. Az egyes rétegeket impulzus üzemmódban, az ún. G/P módszerrel választottam le. Ennek során a mágneses réteget egy nagy, állandó áramú (galvanosztatikus, G) impulzussal választjuk le. Ezzel, és az oldatbeli szélsőségesen eltolt ionarányok segítségével elérhető, hogy a mágneses réteggel együtt csak kb. 1 %-nyi réz váljon le, amely hatása a mágneses rétegre elhanyagolható. A rézréteget egy, az adott oldatra optimalizált, potenciosztatikus (P), azaz a leválasztási potenciált állandóan tartó impulzust használunk. A potenciálérték helyes megválasztásával elkerülhetjük, hogy a mágneses anyag is leváljon a rézzel együtt, elszennyezve azt, illetve azt is, hogy az előzőleg leválasztott mágneses réteg visszaoldódjon az elektrolitba.

A mágneses ellenállás mérése egy 8 kOe (0,8 T) nagyságú mágneses tér elérésére alkalmas elektromágnesben történt, melynek 20 cm átmérőjű vasmagjának 4,0 cm-es légrésébe került a 8 mm x 20 mm-es minta egy forgatható mintatartóban. A minta síkjának normálisa merőleges volt a külső mágneses térre, a mérőáram a minta síkjában folyt.

Az alacsonyhőmérsékletű mérések egy LakeShore Cryotronics gyártmányú zárt ciklusú He-kriosztáttal készültek 13-270 K-en. A felületi durvaságot egy Veeco Digital Instruments CP-II atomerő-mikroszkóppal (AFM) vizsgáltam, 50 μm x 50 μm -es felületet pásztázva. A kapott magasságértékekből maga az AFM-kép feldolgozására használt szoftver számolta ki a négyzetes átlagos durvaságot (root-mean-square roughness, R_q , a továbbiakban csak felületi durvaság vagy csak durvaság). Emellett készültek felületi durvaság-mérések egy ZYGO-LOT NewView 7100-típusú fehér fényű, 1 nm alatti vertikális felbontású interferométerrel is. Itt a pásztázott terület 0,94 x 0,70 mm², a teljes vertikális pásztázási tartomány 65 μm volt.

Az összes minta összetételének elemzése egy JEOL-840 típusú pásztázó elektronmikroszkóp RÖNTEC gyártmányú elemző feltétjének segítségével történt, a röntgendiffraktogramok az ELTE Anyagfizikai tanszékének Philips X'pert típusú Θ -2 Θ rendszerű pordiffraktométerével készültek.

A tömbi Ni-Co ötvözetek vastagságának meghatározását az MTA ATOMKI SNMS/SIMS Laboratóriumában, Debrecenben végezték. A műszer egy Ambios Technology gyártmányú, 1 nm-es vertikális felbontású profilométer volt.

4. Tézisek

1. Elsőként határoztam meg Ni-Co/Cu és Fe-Co/Cu multirétegrendszerekre azt az elektrokémiailag optimális $E_{\text{Cu,EC}}$ rézleválasztási potenciálértéket, melynél sem az előzőleg leválasztott mágneses réteg nem kezd visszaoldódni, sem a rézréteg nem szennyeződik el mágneses anyaggal. Fe-Co/Cu multirétegekre kimutattam ezen potenciálérték függését az oldatbeli Fe^{2+} ionkoncentrációtól. Ezen potenciálérték alkalmazásával a multirétegek előállításakor a valós rétegvastagságok megegyeznek a nominálisan beállítottakkal, így először tudtam szisztematikusan vizsgálni a GMR függését az egyes rétegek vastagságától [S5-S6].
2. Elektrokémiailag optimális rézleválasztási potenciállal készült elektrolitikus ferromágneses/nemmágneses multirétegek GMR-sajátságait a rézréteg vastagságának függvényében vizsgálva egyetlen d_{Cu} értéknél találtam maximumot a GMR-ben. Ezen rézvastagságérték nem egyezik meg a fizikai módszerekkel előállított és oszcilláló GMR-t mutató multirétegeken mért egyik GMR-maximumhoz tartozó rézvastagsággal sem, valamint a csúcs alakja is különböző.
 - a) Co/Cu multirétegekben meghatároztam a szobahőmérsékleti fajlagos ellenállás függését a rézréteg vastagságától és $d_{\text{Cu}} = 1$ nm-es nominális vastagságértéknél maximumot találtam [S1]. Ez a rézvastagság jó egyezést mutat a GMR–AMR átmenethez tartozó d_{Cu} értékkel, mely arra utal, hogy az elektronszórási folyamatok skáláján a rézréteg folytonossága ennél a vastagságértéknél szűnik meg.
 - b) Ni-Co/Cu multirétegek esetén meghatároztam a GMR_{FM} adott körülmények között elérhető maximumát minimális GMR_{SPM} járulék mellett a nemmágneses réteg és a mágneses réteg vastagságának, valamint az összvastagságának a függvényében [S5].
 - c) Fe-Co/Cu multirétegekben kimutattam egy maximumot a GMR-ben a rézréteg vastagságának függvényében, míg a mágneses réteg vastagságának nem találtam hatását a mágneses ellenállásra [S6].

3. Elektrolitikusan előállított Ni-Co tömbi ötvözetekre megmutattam, hogy
- a) a 13-300 K hőmérséklettartományban mért fajlagos ellenállásértékeikből 0 K-re extrapolált maradékellenállásuk kb. $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ összetételnél maximumot mutat, azaz követi a Nordheim-szabályt, egyezésben a metallurgiai úton előállított Ni-Co tömbi ötvözeteken ismert kísérleti eredményekkel [S2].
 - b) az *AMR*-értékek mind 13 K-en mind szobahőmérsékleten a $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$ összetétel környékén mutatnak maximumot, amelynek nagysága 13 K-en négyszerese a szobahőmérsékleti értéknek, egyezésben a metallurgiai úton előállított Ni-Co tömbi ötvözeteken ismert kísérleti eredményekkel [S2].
4. Optimális rézleválasztási potenciál alkalmazásával készített $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}/\text{Cu}$ multirétegeken tanulmányoztam a multiréteg összvastagságának és a rézréteg vastagságának hatását a felületi durvaságra és ezen keresztül a GMR-re.
- a) A felületi durvaság exponenciális növekedését találtam az összvastagság növelésével a $\Sigma d = 50 - 700$ nm tartományban. Ez az exponenciális durvulás annál erőteljesebb, minél nagyobb a rézréteg vastagsága [S5].
 - b) A GMR értékében kimutattam egy maximumot az összvastagság függvényében: Σd növekedése eleinte a mágneses-nemmágneses határfelületek területének növekedésén keresztül növeli a GMR értéket, kb. 300 nm-es összvastagság fölött azonban a leváló anyag multiréteges szerkezete a felületi egyenetlenségek szélsőséges megnövekedése miatt már leromlik, így a GMR értéke is elkezd csökkenni [S5].
5. Elsőként vizsgáltam elektrokémiai módszerrel előállított ultravékony, néhány rétegpárt tartalmazó Co/Cu multirétegek nukleációs tulajdonságait a multirétegek által mutatott GMR mérésén keresztül [S3].
- a) A multirétegek felületi durvaságának lineáris növekedését találtam a vizsgált vastagságtartományban.
 - b) A multiréteg utoljára leválasztott Co-rétegének atomjai és az oldatban levő Cu^{2+} ionok közötti cserereakció csökkent a felületi durvaságot. Ezen csökkenés az idő függvényében exponenciálisan lecsengő jelleget mutat.
 - c) Egyetlen mágneses réteget tartalmazó Co/Cu kettősrétegben is GMR-t találtam a Co szigetes növekedése és az egyes szigetek között történő spinfüggő szórásból adódóan, míg a Co-szigetek közé leváló Cu elválasztó „réteggént” viselkedett.

- d) Kísérletileg meghatároztam a GMR_{SPM} járulék függését a multiréteg összvastagságától, valamint a multirétegek felületi durvaságát az összvastagság függvényében, és ezek alapján a GMR_{SPM} járulék felületi durvasággal való lineáris növekedését találtam.
6. Vizsgáltam $Ni_{50}Co_{50}/Cu$ multirétegek felületi durvaságának változását az alkalmazott E_{Cu} rézleválasztási potenciál függvényében [S4].
- a) Azt találtam, hogy az elektrokémiaailag optimális $E_{Cu,EC}$ potenciálnál negatívabb potenciálok esetében, ahol a Ni és a Co is leválik a Cu mellett a nemmágneses rétegbe, a durvaság erősen megnő és a multirétegszerkezet leromlik, míg $E_{Cu,EC}$ -nél pozitívabb potenciálok esetén a durvaság lecsökken a mágneses anyag (döntően a mágneses rétegben található Co) visszaoldódása miatt. Az $E_{Cu,EC}$ -nél negatívabb potenciálok esetén egyébként azonos körülmények között leválasztott, de mágneses réteggént csak kobaltot, illetve csak nikkelt tartalmazó multirétegekhez képest nagyobb felületi durvaságot tapasztaltam az egyetlen mágneses komponens helyett ötvözetet tartalmazó multirétegek esetében. A felületi durvaság a mágneses rétegbeli Ni:Co arány függvényében maximumot mutat az 1:1 összetételarányánál. Ezért a durvaság növekedésének oka a Ni és a Co anomális együttleválásában keresendő. Valószínűleg a leválás folyamán jelen levő felületi köztitermékek befolyásolják a réz leválását, lerontva növekedésének laterális homogenitását.
- b) A multirétegek mágneses ellenállásában maximumot találtam egy, az optimálisnál pozitívabb rézleválasztási potenciálnál, mely két, egymással versengő effektus eredménye. A mágneses réteg visszaoldódásából származó simulás, azaz az egyre kisebb felületi durvaságú rétegek növelik a mért GMR értékét. A visszaoldódás miatt azonban a mágneses réteg vékonyodik és ebből következően a rézréteg vastagsága növekszik, ami viszont csökkenti a mért GMR-t a vastagságegységre eső mágneses-nemmágneses átmenetek számának csökkenése miatt. E két hatás eredménye az elektrokémiaailag optimális $E_{Cu,EC}$ potenciálértéktől eltérő potenciálértéknél megfigyelt GMR-maximum.
- c) Megmutattam, hogy a GMR_{FM} járulék nagysága jól korrelál a felületi durvaság alakulásával: a legnagyobb GMR a legsimább felületű multirétegeken adódott. Kis felületi durvaság esetén a multiréteg-szerkezet javulása is jól megfigyelhető volt a röntgendiffrakciós vonalak szatellitcsúcsainak megjelenése révén.

5. Következtetések

A doktori értekezésemben bemutatott szisztematikus kísérleti vizsgálatok során tanulmányoztam az elektrolitikus multirétegek szerkezeti változásait a nukleáció kezdeti szakaszában és nagy összvastagságok mellett is. Mivel nemegyensúlyi előállítási módszerről van szó, fokozott figyelmet kell fordítani az emiatt kialakuló szerkezeti változásokra, melyek kísérleteim alapján döntő hatással vannak az elkészített nanostruktúra mágneses tulajdonságaira. Emellett az elektrolitoldat mint reaktív közeg hatása is figyelembe veendő nanoszerkezetű anyagok célzott előállítása során. Egy-egy adott reakció (pl. a cserereakció) ugyanis lehet előnyös (a simább rétegekből fakadó nagyobb GMR) és hátrányos hatással (mágneses réteg szigetesedése, pontatlanul ismert rétegvastagságok) is az optimalizálni kívánt fizikai tulajdonságra, attól függően, hogy az előállítási körülmények kellően kontrolláltak voltak-e.

6. A tézisek alapjául szolgáló publikációk

- [S1] I. Bakonyi, E. Simon, B. G. Tóth, L. Péter and L. F. Kiss: Giant magnetoresistance in electrodeposited Co-Cu/Cu multilayers: Origin of absence of oscillatory behaviour, *Physical Review B* **79**, 174421/1-13 (2009) {IF = 3,475; FH = 10}¹
- [S2] B.G. Tóth, L. Péter, Á. Révész, J. Pádár, and I. Bakonyi: Temperature dependence of the electrical resistivity and the anisotropic magnetoresistance (AMR) of electrodeposited Ni-Co alloys, *Eur. Phys. J. B* **75**, 167-177 (2010) {IF = 1,575; FH = 9}
- [S3] B.G. Tóth, L. Péter and I. Bakonyi: Magnetoresistance and Surface Roughness Study of the Initial Growth of Electrodeposited Co/Cu Multilayers, *J. Electrochem. Soc.* **158** (11), D671-D680 (2011) {IF = 2,590; FH = 1}
- [S4] B.G. Tóth, L. Péter, J. Dégi, Á. Révész, G. Molnár and I. Bakonyi: Influence of Cu deposition potential on the giant magnetoresistance and surface roughness of electrodeposited Ni-Co/Cu multilayers, *Electrochim. Acta* **91**, 122-129 (2013) {IF = 3,832*}
- [S5] B.G. Tóth, L. Péter, J. Dégi and I. Bakonyi: Magnetoresistance and surface roughness study of electrodeposited Ni₅₀Co₅₀/Cu multilayers (kézirat beküldés előtt)
- [S6] B.G. Tóth, L. Péter and I. Bakonyi: Preparation and Magnetoresistance Study of Electrodeposited Fe-Co/Cu Multilayers (előkészületben)

¹ IF: implaktfaktor, FH: független hivatkozások száma

* 2011-es érték